

研究简报

0614.121

TQ 560.1

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的铜配合物的量子化学研究

陈兆旭¹ 肖鹤鸣¹ 宋纪蓉² 胡荣祖³ 李福平³⁽¹⁾ 南京理工大学化学系, 南京 210094) ⁽²⁾ 西北大学化工系, 西安 710069)⁽³⁾ 西安近代化学研究所, 西安 710065)

运用 EHMO 方法对 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的铜配合物 $[\text{Cu}(\text{NTO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的电子结构进行了计算研究。联系前线轨道能级和电荷分布对体系的稳定性和热解机理作了讨论。

含能材料

关键词: 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)

稳定性

热解机理

NTO铜配合物

EHMO方法

配合物

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的铜配合物是一种高能低感度的含能材料,常作为高能催化剂而受到火炸药工作者的关注。文献[1,2]报道了它的晶体结构的 X-衍射测定和热解机理的 TG-DTG、DSC 和 FT-IR 研究。我们用推广的 Hückel 分子轨道法(EHMO^[3])对其进行理论计算,旨在从电子微观层次上对其作深入的结构-性能关系探讨。本文是用量子化学方法研究 NTO 金属配合物的系列报道之四^[4]。

1 计算方法和结果

由于新近的半经验 SCF-MO-AM1^[5]和 PM3^[6]法缺少 Cu 的参数,而 SCF-CNDO/2^[7]法对标题物的试算结果又使 Cu 原子上具负电荷,很不合理。所以本文采用了单电子近似的 EHMO 方法。分子几何构型取自文献[1,2],该分子属 C_1 点群(参见图 1)。计算所用各原子参数见表 1,在我校的国家级国防重点实验室 HP-9000-842 小型机上完成计算。所得各原子上的净电荷列于表 2,主要原子之间的重叠布居见表 3,前线轨道能级及其差值示于表 4。

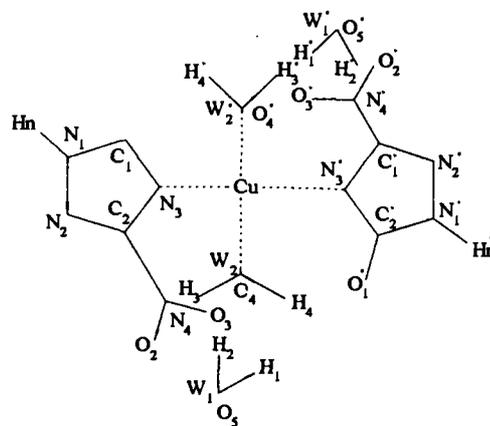


图 1 标题物的原子编号

Fig. 1 Atomic numbering of titled compound

收稿日期:1996-12-16。 收修改稿日期:1997-04-21。

兵器科技预研项目。

* 通讯联系人。

第一作者:陈兆旭,男,34岁,博士生,研究方向:含能材料量子化学。

表 1 EHMO 计算中所用原子参数

Table 1 Atomic Parameters Used in EHMO Calculations*

atom	orbital	Hii(ev)	ζ_1	ζ_2	C1	C2
H	1s	-13.60	1.300			
N	2s	-26.00	1.950			
	2p	-13.40	1.950			
O	2s	-32.30	2.275			
	2p	-14.80	2.275			
Cu	4s	-11.40	2.200			
	4p	-6.06	2.200			
	3d	-14.00	5.950	2.300	0.5933	0.5744

* Calculated parameters for H, N and O are from the original program, The parameter for Cu are obtained from reference [8].

2 讨 论

从表 2(参照图 1)可见,铜上仅具 0.727 电子电荷,其值偏小,一方面说明现有参数下的 EHMO 计算难以提供准确的电荷分布结果,另一方面也反映了标题物的共价性较强。标题物中 C 和 H 原子均荷正电, O 和环上 N 原子荷负电,硝基 N₄ 荷正电。H₂O(W₁ 和 W₂')的总净电荷为 -0.001 e,反映它们在形成配合物时与 Cu 极少发生电荷交换作用,即几乎未形成配价键。H₂O(W₂ 和 W₂')上的总净电荷为 0.216 e,表明它们在形成配合物时失去了较多电荷。而 NTO 环上的总净电荷为 -0.579 e,说明 NTO 失 H 后的负离子(主要通过 N₃ 和 N₃')向 Cu 提供了 0.421 e 的电荷。从电荷迁移量的大小可预估,三个配体与 Cu 的结合力强弱次序为 NTO > (W₂(W₂') > W₁(W₁')。这与标题物受热时水将优先失去的实验事实相一致^[1]。

表 2 原子净电荷*

Table 2 Net Charge on Atoms from EHMO Calculation*

atom	charge	atom	charge
Cu	0.727	O ₅	-0.895
N ₁	-0.013	C ₁	1.192
N ₂	-0.678	C ₂	0.884
N ₃	-0.606	H _a	0.249
N ₄	1.517	H ₁	0.448
O ₁	-1.259	H ₂	0.446
O ₂	-0.925	H ₃	0.431
O ₃	-0.940	H ₄	0.432
O ₄	-0.647		

* Only half of the values are given here due to C_i symmetry of the titled compounds (see Fig. 1).

The rest, (for example, charge on N₁' = -0.013) are omitted.

表 3 主要原子间的重叠布居

Table 3 Overlap Populations between Some Atoms*

bond	overlap population	bond	overlap population
Cu-N ₃	0.3268	C ₁ -N ₃	0.9071
Cu-O ₄	0.1444	C ₂ -N ₂	1.0551
Cu-O ₅	0.0000	C ₂ -N ₃	0.9920
Cu-O ₃	0.0086	C ₂ -N ₄	0.7954
N ₁ -N ₂	0.7402	N ₁ -O ₂	0.8365
C ₁ -N ₁	0.9508	N ₁ -O ₃	0.8149

* See the footnote of Table 2

从表 3 可见, Cu-O₅(和 O₅')之间的重叠布居为零, 表明 H₂O(W₁ 和 W₁')未与 Cu 形成共价键, 与该二水分子属外配位体的状况相符。Cu-N₃(N₃')的重叠布居(0.3268)大于 Cu-O₄(O₄')(0.1444), 可推测 Cu-N₃(N₃')较 Cu-O₄(O₄')结合得牢固, 支持了热解优先失 H₂O 的机理。在与 Cu 有净成键作用的原子中, 除 N₃(N₃')和 O₄(O₄')外尚有 O₃(O₃'), 但后者与 Cu 的重叠布居很小(0.0086)。

原子间的重叠布居是电子在原子间分布状况的度量, 通常与键级大小相平行。比较相邻 C 与 N 之间的重叠布居可见, 以 C₂-N₄ 为最小(0.7954), 表明该键最弱。根据最小键级原理^[9,10]可推测热解达 NTO 环分解温度时此键最可能发生断裂。铜的 NTO 盐在失水后将优先再失去硝基而生成产物 Cu(OCN)₂^[1,2], 足见本文理论计算结果得到了实验的支持。

表 4 前线分子轨道能级及其差值

Table 4 Frontier MO Energies and Their Differences

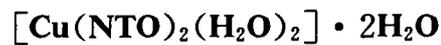
No. of MO	energy level (eV)
NLUMO(37)	-10.847
LUMO(38)	-10.858
HOMO(39)	-11.511
NHOMO(40)	-12.653
$\Delta E_1(38-39)$	0.653
$\Delta E_2(39-40)$	1.142
$\Delta E_3(40-41)$	1.795

前线轨道能级差与体系的稳定性相关, 通常能级差越小, 体系越不稳定。从表 4 可见, 无论是单占据的 HOMO(第 39-MO)与 LUMO(第 38-MO)之间的能级差 ΔE_1 (0.65 eV), 还是 NHOMO(40-MO)与 39-MO 之间的能级差(ΔE_2)或与 38-MO 之间的能级差(ΔE_3)(分别为 1.14 eV 和 1.80 eV), 其值都很小, 表明电子跃迁极易, 预示体系稳定性较差, 这可能正是 [Cu(NTO)₂(H₂O)₂] · 2H₂O 利于作为高能材料催化剂的原因之一。

参 考 文 献

- [1] 张同来、胡荣祖、李福平、陈 里, 科学通报, 1993, 38(6), 523.
- [2] 张同来, 博士论文, 华东工学院, 1993.
- [3] Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 1379.
- [4] 陈兆旭、肖鹤鸣、宋纪蓉, 分子科学学报, 1997, 13(1), 31-36.
- [5] Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 3902.
- [6] Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.*, 1989, 10(2), 209-220.
- [7] Pople, J. A.; Beveridge, D. L. 著, 江元生译, 分子轨道近似方法理论, 北京: 科学出版社, 1976.
- [8] Kang, D. B.; Jung, D.; Wangbo, M. H. *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 257.
- [9] 肖鹤鸣著, 硝基化合物的分子轨道理论, 北京: 国防工业出版社, 1993.
- [10] 肖鹤鸣、李永富著, 金属叠氮化物的能带和电子结构, 北京: 科学出版社, 1996.

QUANTUM-CHEMICAL STUDY ON COMPLEX



Chen Zhaoxue¹ Xiao Heming¹ Song Jirong² Hu Rongzu³ Li Fuping³

(¹Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

(²Department of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069)

(³Xi'an Modern Chemical Research Institute, Xi'an 710065)

EHMO method has been employed to study the electronic structure of complex $[\text{Cu}(\text{NTO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The stability and thermolysis mechanism of the complex are discussed relating the frontier orbital energy levels and charge distribution.

Keywords: 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) copper complex of NTO
EHMO method stability thermolysis mechanism